



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 10 NOV 2003
WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02023394.6

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 02023394.6
Demande no:

Anmelde tag:
Date of filing: 18.10.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
80333 München
ALLEMAGNE
OT Oberflächentechnik GmbH&Co. KG
Werkstrasse 4
19061 Schwerin
ALLEMAGNE
Framatome ANP GmbH
Freyseslebenstrasse 1
91058 Erlangen
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C23F1/00

Am Anmelde tag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filling/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

18. Okt. 2002

1

Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung eines
5 Schichtbereichs eines Bauteils.

In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z. B. Gasturbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle,
10 weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanlagen reduziert werden können.

Die Möglichkeit, den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit die Betriebskosten zu reduzieren besteht darin, Einlasstemperaturen
15 eines Verbrennungsgases innerhalb einer Gasturbine zu erhöhen.

Aus diesem Grund wurden keramische Wärmedämmsschichten entwickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, beispielsweise aus Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine
20 den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr standhalten könnten.

Die keramische Wärmedämmsschicht bietet den Vorteil einer
25 hohen Temperaturresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigenschaften und das metallische Substrat den Vorteil der guten mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund- oder Schichtsystem. Typischerweise ist zwischen dem Substrat in der keramischen Wärmedämmsschicht eine Haftvermittlungsschicht mit der
30 Zusammensetzung MCrAlY (Hauptbestandteile) aufgebracht, wobei M bedeutet, dass ein Metall aus der Gruppe Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

Die Zusammensetzung dieser MCrAlY-Schichten kann variieren,
35 jedoch unterliegen alle MCrAlY-Schichten trotz der aufliegenden Keramikschicht einer Korrosion durch Oxidation, Sulfi-

dation oder anderen chemischen und/oder mechanischen Angriffen.

Die MCrAlY-Schicht degradiert dabei häufig in einem stärkeren Maße als das metallische Substrat (bspw. Ni-, Co basierte Superlegierung), d.h. dass die Lebensdauer des Verbundsystems aus Substrat und Schicht bestimmt wird durch die Lebensdauer der MCrAlY-Schicht.

Die MCrAlY-Schicht ist nach längerem Einsatz nur noch bedingt funktionstüchtig, hingegen kann das Substrat noch voll funktionstüchtig sein.

Es besteht also der Bedarf, die im Einsatz degradierten Bauteile, beispielsweise Turbinenlaufschaufeln oder -leitschaufeln oder Brennkammerteile, aufzuarbeiten, wobei die korrodierten Schichten oder Zonen der MCrAlY-Schicht oder des Substrats abgetragen werden müssen, um eventuell neue MCrAlY-Schichten oder andere Schutzschichten und/oder wiederum eine Wärmedämmsschicht aufzubringen. Die Verwendung von vorhandenen, benutzten Substraten führt zu einer Kostenreduzierung beim Betrieb von Gasturbinenanlagen.

Dabei muss beachtet werden, dass das Design der Turbinenschaufel und der Leitschaufel nicht verändert wird, das heißt, dass ein gleichmäßiger Oberflächenabtrag vom Material erfolgt. Weiterhin dürfen keine Korrosionsprodukte zurückbleiben, die bei einer Neubeschichtung mit einer MCrAlY-Schicht und/oder einer anderen Schutzschicht und/oder einer keramischen Wärmedämmsschicht eine Fehlerquelle bilden oder zu einer schlechten Haftung dieser Schichten führen würden.

Die EP 759 098 B1 zeigt ein Verfahren zur Reinigung von Turbinenschaufelblättern, bei dem Kaliumhydroxid verwendet wird.

Ebenso ist es Stand der Technik, korrodierte Schichten durch Säurestrippen zu entfernen, wie es aus der US-PS 5,944,909 bekannt ist.

Die bekannten Verfahren führen oft zu keinem oder zu einem ungleichmäßigen Abtrag und sind auch sehr zeitintensiv.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, dieses Problem zu überwinden.

10 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem vor einer Säurebehandlung eine Behandlung des Bauteils in einem Salzbad erfolgt.

15 Weitere vorteilhafte Verfahrensschritte sind in den Unteransprüchen aufgelistet.

Es zeigen

20 Figur 1 ein Bauteil,
Figur 2 ein Schichtsystem,
Figur 3 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und
Figur 4 ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandeltes
25 Bauteil.

Figur 1 zeigt ein Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden soll.

30 Das Bauteil 1, das bspw. aus Metall oder einer Metalllegierung besteht, weist einen Oberflächenbereich 10 auf, der bspw. durch Korrosion, Oxidation oder in sonstiger Art und Weise degradiert ist und entfernt werden soll.

35 Der Oberflächenbereich 10 besteht bspw. aus einem Oxid, das bei hohen Temperaturen entstanden ist.

Ebenso können auch nicht degradierte Bereiche durch das erfundungsgemäße Verfahren entfernt werden.

5 Figur 2 zeigt ein weiteres Bauteil 1, das mit dem erfundungs-gemäßen Verfahren behandelt werden kann.

Das Bauteil 1 besteht aus einem Substrat 4 (z. B. Nickel-, Kobalt-basierte Superlegierung) und einer Schicht 7 (z. B. 10 MCrAlY), die degradiert ist und mit dem erfundungsgemäßen Verfahren entfernt werden soll.

Ebenso kann auch das Substrat 4 degradiert sein, wobei die degradierten Bereiche des Substrats 4 dann bspw. ebenfalls mit entfernt werden.

15 Bspw. in einem ersten Verfahrensschritt kann durch grobes mechanisches Vorreinigen, wie z.B. Sandstrahlen oder Strömungsschleifen ein erster Abtrag der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 und/oder auch einer keramischen 20 Wärmedämmsschicht, die über der Schicht 7 angeordnet ist, erfolgen.

Die Behandlung mit Sandstrahlen und/oder Strömungsschleifen kann auch zwischen oder nach den einzelnen Salz- und Säurebehandlungen oder am Ende erfolgen.

25 Dann erfolgt eine Behandlung des Bauteils 1, insbesondere der zu entfernenden Schichtbereiche 7, 10 in einem flüssigen Salzbad (Schmelze), in das zumindest die Bereiche 7, 10 des Bauteils 1 eingetaucht werden.

30 Unter dem Begriff Salze werden bspw. u.a. Verbindungen aus Metall (Metallion) und Säurerest (Säure weniger ein Wasserstoffion) also bspw. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 .. und/oder Basenrest verstanden.

35 Die Verwendung einer solchen Verbindung für das Salzbad setzt voraus, dass es zu einem chemischen Angriff des Salzes auf das Bauteil 1 kommt.

Es kann auch das gesamte Bauteil 1, eventuell mit einer Maskierung versehen, in das Salzbad eingetaucht werden.

- Das Salzbad besteht beispielsweise aus Natriumhydroxid (NaOH)
- 5 oder Kaliumhydroxid (KOH) (also bspw. ein Schmelzbad, d.h. flüssig bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur). Beide Salze können auch zusammen verwendet werden und weisen dann insbesondere ein Mischungsverhältnis von 50 zu 50 Volumenprozent auf.
- 10 Weitere Salzbäder sind denkbar.

- Ebenso kann bspw. auch Natriumoxid (NaO_2) obigen Salzen als Sauerstofflieferant hinzugefügt werden, das den chemischen Angriff auf die zu entfernenden Bereiche verstärkt.
- 15 Weitere Sauerstofflieferanten sind denkbar, wie z.B. eine Sauerstoffzufuhr, Oxide oder Metalloxide.

- Es können auch Behandlungen des Bauteils 1 in verschiedenen Salzbädern hintereinander vorgenommen werden.
- 20

- Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung im Salzbad erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung. Hierbei werden bspw. die Temperaturunterschiede zwischen Salzbad und dem Wässerungsmedium für einen Thermoschock verwendet, der den zu entfernenden Schichtbereich durch Rissbildung mechanisch schwächt.

- Nach der zumindest einen Salzbadbehandlung erfolgt eine Säurebehandlung in einem zumindest ersten Säurebad, das aus 30 einer Säure oder einem Säuregemisch besteht.

- Dabei wird in einem ersten Schritt eine Säurebehandlung beispielsweise mit Salpetersäure HNO_3 , und/oder Schwefelsäure H_3PO_4 durchgeführt.
- 35 Weitere Säuren (z.B. schweflige, sapeltrige Säure, Kohlensäure, Flußsäure,...) und/oder Säuregemische sind denkbar und sind auf das jeweilige Salzbad abgestimmt.

Nach einer möglichen weiteren Wässerung und Trocknung erfolgt bspw. noch eine zumindest einmalige Behandlung mit Salzsäure HCl als zweites Säurebad.

Weitere Säuren für das eventuelle zweite Säurebad sind denkbar, jedoch unterscheiden die sich von den Säuren des ersten Säurebads.

Beispielsweise nach einer, bspw. nach jeder, Behandlung mit Säure erfolgt eine Wässerung und/oder Trocknung.

Die einzelnen Behandlungsschritte, bei dem das Bauteil mit dem Salzbad oder den verschiedenen Säuren in Kontakt kommt, sowie das Wässern und Trocknen können jeweils für sich mehrfach wiederholt werden.

Figur 3 zeigt eine Vorrichtung 22, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Die Vorrichtung 22 besteht aus einem Behälter 19, in dem ein flüssiges Salz bzw. Salzgemisch oder eine Säure vorhanden ist.

In diese Flüssigkeit wird das Bauteil 1 eingetaucht. Das Verfahren kann verkürzt bzw. verbessert werden, wenn eine Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 vorhanden ist und betrieben wird.

Figur 4 zeigt ein Bauteil 1, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt worden ist.

Das Bauteil 1 weist keine korrodierten Bereiche mehr auf.

Im Folgenden sind beispielhafte Behandlungsabfolgen aufgelistet:

1. Strömungsschleifen
- 5 2. Salzbad oder Salzgemischbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Sandstrahlen
5. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
- 10 7. Salzsäurebad für 1,5 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
- 15 2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
6. Wässerung und/oder Trocknung
- 20 7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
8. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner

1. Sandstrahlen
- 25 2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,
4. Strömungsschleifen
5. Ultraschallreinigung mit Komplexbildner
6. Salzsäurebad für 2,0 Stunden,
- 30 9. Wässerung und/oder Trocknung
7. Salzsäurebad für 2,0 Stunden

- 35 1. Salzbad für 1,0 Stunde,
2. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde,

1. Salzbad
2. Phosphorsäurebad
3. Wässerung
4. Phosphorsäurebad

5

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde

10

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphor/Salpetersäurebad für 1,0 Stunde

15 4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Phosphorsäurebad für 1,0 Stunde

20

4. Salzsäurebad

1. Sandstrahlen
2. Salzbad für 1,0 Stunde,
3. Salpetersäurebad für 1,0 Stunde

25

4. Salzsäurebad

30 Das Strömungsschleifen (siehe dazu DE 199 02 422A1) eignet sich besonders für Bauteile 1, insbesondere für Schaufeln von Turbinen, mit Innenräumen, bei denen degradierte Bereiche im Innenraum vorhanden sind.

35 Außenbereiche werden vorzugsweise sandgestrahlt, wobei dort bspw. Korund verwendet wird.

Dabei muss insbesondere der maximale Strahldruck und die Partikelgröße des Strahlguts eingestellt werden, um das Substrat nicht zu schädigen.

- 5 Für das Salzbad wird vorzugsweise ein Salz der Firma Degussa verwendet, das mit dem Handelsnamen DUFERRIT RS DGS vertrieben wird.

Oxide des Bauteils, die dem Salzbad ausgesetzt werden, transformieren sich in oxidreichere Verbindungen, die besser säuerlich sind.

Die Ausdehnungskoeffizienten von Oxiden und Metallen sind i.a. unterschiedlich. Durch die Umsetzung der Bauteile 1 von einem warmen Salzbad in ein Abschreckwasserbad wird ein Thermoschock verursacht, der Risse in dem zu entfernenden Bereich (7,11) erzeugt und diesen mechanisch schwächt bspw. durch Vergrösserung der Angriffsflächen für Salz und/oder Säure.

Dieser Thermoschock wird als zusätzliche Wirkung bei der Reinigung eingesetzt.

Bei der Abschreckbehandlung ist darauf zu achten, dass ein gewisser Temperaturgradient im Bauteil nicht überschritten wird, damit keine Risse im Substrat oder Bauteil erzeugt werden.

Als Komplexbildner wird Diammonium EDTA verwendet. Der Komplexbildner kann Metalle binden, wodurch diese entfernt werden. Die Behandlung mit dem Komplexbildner kann zwischen, vor oder nach den einzelnen Salz- und Säurebehandlungen erfolgen.

Auch hier kann ebenso eine Ultraschallsonde 16 in dem Bad 13 mit dem Komplexbildner benutzt werden, um das Verfahren zu beschleunigen.

18. Okt. 2002

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs (7,10) eines Bauteils (1),
5 bei dem Säure verwendet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Bauteil (1) zuerst in zumindest einem Salzbad (13)
10 behandelt wird, und

dann in einem weiteren Verfahrensschritt zumindest einmal mit zumindest einer ersten Säure oder zumindest einem ersten Säuregemisch behandelt wird.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

für das Salzbad (13) Natriumhydroxid (NaOH) und/oder
20 Kaliumhydroxid (KOH) verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

25

für das Salzbad (13) Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid in einem Mischungsverhältnis von 1 zu 1 (vol%) verwendet wird.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

als Säure für das zumindest erste Säurebad (13)
35 Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_3PO_4) oder eine Mischung daraus verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
zwei verschiedene Säurebäder (13) verwendet werden.

5
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

10
als Säure für das zweite Säurebad (13) Salzsäure (HCl)
verwendet wird.

15 7. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
zuerst Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_3PO_4) oder
eine Mischung daraus, und
20 dann Salzsäure (HCl) verwendet wird.

25 8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Bauteil (1) in einem Zwischen- oder Endschritt mit
einem Komplexbildner behandelt wird.

30 9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Ultraschallsonde (16) in dem Bad (13) verwendet wird,
um das Verfahren zu beschleunigen.

12

10. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

vor der Behandlung des Bauteils (1) im Salzbad (13)
5 und/oder

nach der Behandlung im Salzbad (13) und/oder

nach der ersten Säurebehandlung und/oder

nach einer weiteren Säurebehandlung

das Bauteil (1) mit dem zu entfernenden Schichtbereich
10 (7,10) sandgestrahlt wird oder

ein Strömungsschleifen mit dem Bauteil (1) durchgeführt
wird.

15 11. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

dem Salzbad zumindest ein Sauerstofflieferant hinzugefügt
wird.

20 .

12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass

25 der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Oxid ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass

30 der zumindest eine Sauerstofflieferant ein Metalloxid ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
35 dadurch gekennzeichnet, dass
das Metalloxid Natriumoxid (NaO_2) ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
in zumindest einem Zwischenschritt eine Wässerung und/oder
Trocknung des Bauteils (1) durchgeführt wird.

18. Okt. 2002

Zusammenfassung

Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils

- 5 Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils nach dem Stand der Technik (Stripping) führen zu schlechten Ergebnissen, da ein Abtrag beispielsweise ungleichmäßig erfolgt. Außerdem sind die bekannten Verfahren zeitintensiv.
- 10 Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Entfernen eines Schichtbereichs eines Bauteils beinhaltet, dass die zu entfernenden Schichtbereiche zuerst mit einer Salzlauge und dann mit Säure behandelt werden.

15 Figur 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.